



TITLE:

高分子素材中でネットワーク構造
を形成する添加剤を用いた高分子
微細発泡体の作製(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

石原, 彰太

CITATION:

石原, 彰太. 高分子素材中でネットワーク構造を形成する添加剤を用いた高分子微細発泡体の作製. 京都大学, 2018, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2018-03-26

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k21131>

RIGHT:

許諾条件により要旨は2018-04-01に公開

京都大学	博士（ 工 学 ）	氏名	石 原 彰 太
論文題目	高分子素材中でネットワーク構造を形成する添加剤を用いた高分子微細発泡体の作製		
<p>（論文内容の要旨）</p> <p>本論文は、窒素を発泡剤として熱可塑性樹脂を射出成形機で発泡させ、マイクロメータスケールの空孔で形成されるプラスチックの微細発泡体（マイクロセルラー発泡体）を作製するプロセスに関するものであり、発泡体の空隙率の向上ならびに空孔径のさらなる微細化を目指して、樹脂中で繊維状ネットワーク構造を形成する添加物の添加効果と新たな成形法（コアバック式発泡射出成形法）の最適化の結果をまとめたものである。緒論と総論の章を含めて 6 章で構成される。各章の内容は次のようなものである。</p> <p>1 章では、プラスチックの物理発泡法を概説し、関連する研究をレビューする中で本論文の研究の目的を位置づけている。</p> <p>2 章では、伸長粘度と結晶性が低いポリ乳酸をコアバック式発泡射出成形法で発泡成形し、その成形条件がポリ乳酸発泡体の気泡構造に与える影響を明らかにしている。ポリ乳酸の発泡実験を通して、連通孔率が高くなる 2 つの発泡温度領域の存在、1）粘性が支配因子となる温度領域と 2）気泡核生成による気泡の微細化が支配因子となる温度領域、があること見出している。この連通化現象に関する 2 つの温度領域の存在をフィルムの延伸理論と発泡における気泡成長理論とを組み合わせで説明している。</p> <p>3 章では、粘性が支配因子となる連通化現象を防ぐ意図で、繊維状添加剤であるポリテトラフルオロエチレン (PTFE) をポリ乳酸に添加し気泡構造に与える影響を調べた。PTFE はポリ乳酸の成形中に繊維径 500 nm ほどのネットワーク構造を形成し、ポリ乳酸の弾性を高める効果を持ち、歪み硬化性を付与する。その結果、PTFE の添加により気泡の合一や連通化を抑制し安定的に気泡径が微細な発泡体を作製できている。また、空隙率については、ポリ乳酸単体では不可能であった空隙率 80%での発泡体の作製に成功している。</p> <p>4 章では、繊維状添加剤が発泡時の樹脂の結晶性に与える影響を調べるため、結晶性アイソタクチックポリプロピレン (iPP) に PTFE を添加し、コアバック式発泡射出成形法で微細発泡体を作製する実験を行っている。PTFE は iPP に対しても成形中に繊維状のネットワーク構造を形成し、複素粘度を上昇させ気泡成長を抑制し気泡の微細化する効果を生んだ。それに加えて、PTFE の添加により、iPP の結晶化が促進され結晶が微細化した。その微細化された結晶が気泡核剤として働くことで気泡がより微細化することを明らかにしている。</p> <p>5 章では、繊維状添加剤として、PTFE より弾性が高く樹脂の機械的強度補強効果が高いセルロースナノファイバ (CNF) を iPP にコンパウンドし、得られた発泡体の気泡構造の観察を通して、添加効果を検証している。樹脂には、4 章で議論した iPP に加えて、歪み硬化性をもつ長鎖分岐 PP (LCBPP) を用いている。LCBPP 単体でも歪み硬化特性と結晶性の高さから微細な結晶構造に起因して気泡の微細化が進んだ。これに CNF を添加することにより、CNF が気泡の不均質核剤として働く効果と増粘効果により気泡がさらに微細化され、最高 21 倍の発泡倍率の発泡体の製造に成功している。</p> <p>6 章では一連の研究を総括している。繊維状ネットワーク構造を樹脂中で形成する添加剤が発泡成形において気泡構造に与える影響としては、① 増粘効果と歪み硬化性の付与 ②不均質結晶核剤ならびに気泡核剤の機能、があること明確にしている。とりわけ、ネットワーク構造の形成による低せん断速度領域での弾性の増加は、気泡の粗大化の抑制に効果的であることを明確にしている。これらの効果を温度と成形条件で調整することにより、高発泡倍率で微細は発泡体が発泡射出成形法で創製している。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、窒素を発泡剤として熱可塑性樹脂を射出成形法で発泡し、マイクロメートルスケールの空孔で形成されるプラスチックの微細発泡体（マイクロセルラー発泡体）の作製において、発泡体の空隙率の向上ならびに空孔径のさらなる微細化を目指して、樹脂中で繊維状ネットワーク構造を形成する添加物の添加効果と新たな成形法（コアバック式発泡射出成形法）の最適化の結果をまとめたものである。得られた主な成果を以下に示す。

1) 空孔連通化のメカニズムの解析と発泡温度によるその制御性

コアバック式発泡射出成形法において発泡温度を変えポリ乳酸を発泡し、得られた発泡体の空孔構造を電子顕微鏡で観察するとともに、空孔同士が繋がっている空孔の割合（いわゆる連通孔率）を乾式ピクノメータで測定した。実験の結果から連通化メカニズムとして、空孔の合一によるものと空孔を隔てる樹脂壁の延伸変形による薄肉化に伴い起こるクレージングによるものがあり、樹脂の粘度と空孔の生成速度（空孔核生成速度）がそれらのメカニズムを支配する重要因子であること、さらに、それらの因子が温度依存性を持つことから、発泡温度の調整により連通性の制御可能であることを明らかにした。

2) 繊維状ネットワーク構造を形成する添加物の増粘および結晶化促進効果と空孔径の制御性

結晶化速度の遅いポリ乳酸と結晶化速度の速いポリプロピレンに、繊維状のネットワーク構造を樹脂中で形成するポリテトラフルオロエチレン（PTFE）をそれぞれ添加し、コアバック式発泡射出成形法により発泡体を作製した。PTFEは、ネットワークの形成により、どちらの樹脂に対しても低せん断速度領域で高い増粘効果を示し、高せん断速度領域ではシアースニングによる粘度低下を示すことを明確にした。また、結晶核としても機能し、ポリプロピレンについては結晶を微細化することも確認した。PTFEがもたらすそれらのレオロジー特性ならびに結晶化促進効果は、射出成形時には流動性の良さを保ちつつ、発泡時には、連通化を抑制し空孔の粗大化を抑制すること、および微細化した結晶核が空孔生成核として機能し空孔を微細化することを明らかにした。それらの知見を活かし、空隙率 80%の高発泡倍率のポリ乳酸、ポリプロピレンのマイクロセルラー発泡体を作製した。

3) 繊維状ネットワーク構造を形成するセルロースナノファイバーによる高発泡倍率・微細発泡体の作製

近年注目を浴びているセルロースナノファイバーも、PTFEと同様の効果をポリプロピレンの発泡にもたらすことを確認し、その増粘および結晶化促進特性を活かして、世界に例のない 18 倍という高倍率でマクロセルラー発泡体を作製した。さらに、長鎖分岐型のポリプロピレンの使用により歪硬化特性を強化して、21 倍にまで発泡倍率を上げたマイクロセルラー発泡体を作製した。

このように本論文は、添加物の観点から熱可塑性樹脂の物理発泡における空隙率の増加、空孔径の微小化の手法についてまとめたものであり、新規で有用な知見を多く含んでおり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 30 年 2 月 16 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた

要旨公開可能日：2018年 4月 1日以降 以上